



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10260151 A**(43) Date of publication of application: **29.09.98**

(51) Int. Cl.

**G01N 27/406**  
**G01N 33/20**
(21) Application number: **09086143**(71) Applicant: **TOKYO YOGYO CO LTD**(22) Date of filing: **19.03.97**(72) Inventor: **OSHIMA TOMOKO**  
**KOIDE KUNIHIRO****(54) HYDROGEN SENSOR PROBE FOR MOLTEN ALUMINUM**

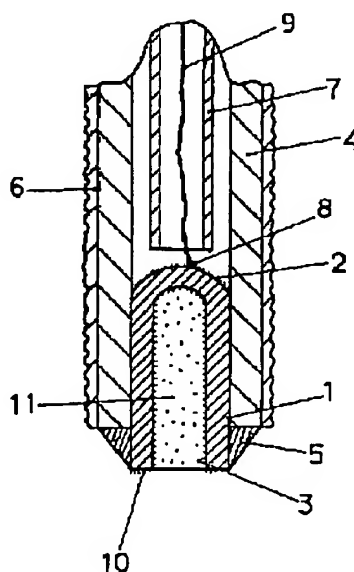
of hydrogen gas in molten aluminum to which a flux for molten metal treatment is added can be measured stably.

**(57) Abstract:**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a hydrogen sensor probe by which the concentration of hydrogen gas in molten aluminum can be measured stably by a method wherein the outer circumferential face of a silicon nitride support used to support a sensor element is coated with a liquid containing a soda silicate component in a specific ratio or higher so as to be fired.

**SOLUTION:** A silicon nitride ceramic pipe 4 is fitted externally to the side at the closed end of a sensor element 1. The side at the open end of the sensor element 1 is made to protrude from the ceramic pipe 4 so as to be fixed to the ceramic pipe 4 by a glass seal material 5, the ceramic pipe is sealed airtightly, and the greater part of the sensor element 1 is covered with the ceramic pipe 4 and the glass seal material 5. Then, a liquid in which a liquid containing a silicic acid component in about 30 (at least 20)vol.% or higher of a silicic acid component is mixed with about 10wt.% of an  $Al_2O_3$  powder is coated and fired, a film 6 is formed, and the close contact property of the outer circumferential face of the ceramic pipe 4 with a molten metal is enhanced. By this treatment, the concentration



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-260151

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 1 N 27/406  
33/20

識別記号

F I

G 0 1 N 27/58  
33/20

Z  
F

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-86143

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 3 月19日

(71) 出願人 000220767

東京窯業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 鉄  
鋼ビルディング

(72) 発明者 大島 智子

岐阜県瑞浪市稲津町小里19-19

(72) 発明者 小出 邦博

愛知県名古屋市中村区榮生町27-13

(74) 代理人 弁理士 大矢 須和夫

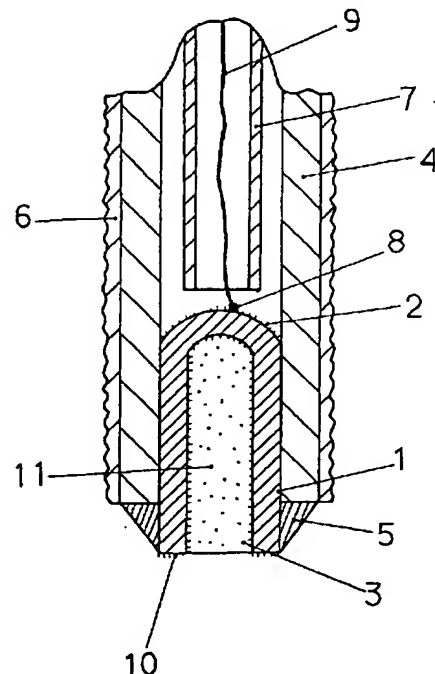
(54) 【発明の名称】 熔融アルミニウム用水素センサプローブ

(57) 【要約】

【課題】 センサプローブの外周にフラックスが付着しても熔融アルミニウムとの接触が得られるようにするには、酸化膜よりも表面積が大きく、かつSiO<sub>2</sub>成分を多く含む被膜が必要である。

【解決手段】 一端閉塞型の素子と、該素子の内面に形成された多孔質電極からなる測定極3と、基準極2と測定極3とを隔離するシール材5と、前記素子内に充填され熔融金属の浸入を阻止するセラミックファイバー11と前記基準極2とリード線9とを接触させるカーボンファイバーと前記素子をその開放端側を外方にして支持する窒化珪素質の支持体の外周面に珪酸ソーダ成分を20vol%以上含む液体を塗布材として塗布、焼成することによって得られる被膜を有することを特徴とする熔融アルミニウム用水素センサプローブを提供するにある。

【効果】 本発明によれば、溶湯処理用のフラックスを添加した熔融アルミニウム中の水素ガス濃度を複数回にわたり、安定して測定することが出来た。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質からなる一端閉塞型の素子と、この素子の内面に形成された多孔質電極からなる測定極と、前記素子の外面に形成された多孔質電極からなる基準極と、前記基準極と測定極とを隔離するシール材と、前記素子内に充填され熔融金属の浸入を阻止するセラミックファイバーと前記基準極とリード線とを接触させるカーボンファイバーと前記素子をその開放端側を外方にして支持する窒化珪素質の支持体の外周面に珪酸ソーダ成分を20vol%以上含む液体を塗布材として塗布、焼成することによって得られる被膜を有することを特徴とする熔融アルミニウム用水素センサプローブ。

【請求項2】 請求項1に記載の珪酸ソーダ成分を20vol%以上含む液体に $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ のうち少なくとも1種の粉末を1～50wt%混合した液体を塗布材として塗布、焼成することによって得られる被膜を有することを特徴とする熔融アルミニウム用水素センサプローブ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熔融アルミニウム中の水素濃度を測定するための水素溶解量測定用センサプローブに関するものである。

【0002】

【従来の技術】特許番号2079519号に示すように、熔融アルミニウム中の水素溶解量を測定する為に、ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質からなる一端閉塞型の素子を用いたセンサプローブが使用されている。このセンサプローブは前記素子の内外面に形成された多孔質電極に生じる起電力を測定するものである。短時間でかつ安定した測定値を得るためには前記素子の支持体の表面と熔融アルミニウムが密着し、外気の浸入などの影響を受けない環境が不可欠である。このため密着性を高めるために支持体である窒化珪素質セラミックス管の外周面に酸化膜形成処理を施している。この酸化膜形成処理は短時間で前記セラミック管と熔融アルミニウムとの密着を可能にしたが、熔融アルミニウムの溶湯処理に用いられるフラックスが前記セラミックス管の外周面に付着することによって、密着性は低くなり、測定不良の原因となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記センサプローブは酸化膜形成処理によって $SiO_2$ の膜が前記センサプローブの外周面に10～50 $\mu m$ の層厚で硝子光沢を呈している。しかし、この酸化膜は窒化珪素質セラミック管の外周全面を覆っているが、表面積は前記セラミック管の外周面積とはほぼ同じであり、熔融アルミニウムとの接触面積は大きくは変わらない。前記センサプローブの外周にフラックスが付着しても熔融アルミニウムとの接触

が得られるようにするには、前記酸化膜よりも表面積が大きく、かつ $SiO_2$ 成分を多く含む被膜が必要である。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記センサプローブの窒化珪素質セラミックス管の外周面に対して表面積が大きく、 $SiO_2$ 成分を多く含む被膜を形成するために、前記セラミック管の外周面に珪酸ソーダ成分を20vol%以上含む液体、または前記液体に $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ のうち少なくとも1種の粉末を1～50wt%混合した液体を塗布材として塗布、焼成する。問題点を解決するためには、前記セラミック管の外周面全体に均一に珪酸ソーダ成分を付着させることが必要である。前記条件を1回の塗布で完了させるためには、塗布材中の珪酸ソーダ成分は最低20vol%は必要である。前記塗布材に $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ のうち少なくとも1種の粉末を混合した液体を塗布することによって、さらに前記セラミック管の外周面に対して表面積が大きい被膜を形成させることができる。形成される被膜は、複数回のアルミニウム溶湯内への浸漬による熱膨張の変化に耐えることが必要で、前記セラミック管の熱膨張率とはほぼ同じであることが望ましい。前記粉末を51wt%以上混合した塗布材を前記セラミック管に塗布した場合、両者間の熱膨張率の差が大きいため、被膜は前記セラミック管から剥離する。このため、50wt%以下の割合で粉末を混合する必要がある。

【0005】（作用）本発明により、前記センサプローブによる溶湯処理用のフラックスを添加した熔融アルミニウム中の水素ガス濃度の測定が複数回、かつ安定した値を得ることができた。

【0006】

【実施例】図1は本発明を実施する際に係る水素溶解量測定用センサプローブを示す断面図である。センサ素子1はペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質( $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$ )からなる一端閉塞形状をなし、そのセンサ素子1の外面と内面に多孔質の例えば、Pt、Ni、又は酸化物導電体などからなるそれぞれ基準極2及び測定極3が焼き付けにより形成されている。センサ素子1には、その閉塞端側の部分がセンサ素子保持用の窒化珪素質セラミック管4に外嵌されており、センサ素子1はその開放端側の部分が若干セラミック管4から突出した状態で、ガラスシール材5によりセラミック管4に固定され、また気密にシールされている。これにより、センサ素子1はその大部分がセラミック管4及びシール材5により被覆されている。セラミック管4の外周面には熔融金属との密着性を上げるために少なくとも珪酸ソーダ成分を30vol%含む液体に $Al_2O_3$ 粉末を10wt%混合した液体を塗布材として塗布、焼成することによって得られる被膜6を形成している。セラミック管4内には、基準用ガス（一定水素濃度のガス）導

入用の緻密質のセラミック（例えばアルミナ質、ムライト質、又は窒化珪素質）からなるパイプ7が挿入されている。このパイプ7内には、Pt線又はNi等のリード線9が挿入されている。このリード線9はPt線又はNi等の金属ベース8によりセンサ素子1の外面の基準極2と電氣的に接続されている。そして、セラミック絶縁管4内に同心円的に配置された内管であるセラミック管7内の通路を介して基準ガスが基準極2に供給され、外管である絶縁管4と内管のパイプ7との間の間隙を通路として基準ガスが基準極2の周囲から排出される。絶縁管4の外面には導電性ペースト10が塗布されていて、この導電性ペースト10はセンサ素子1の内面の測定極3も導通している。これにより、この導電性ペースト10を介して測定極3が外部の信号処理装置に導出されるようになっている。センサ素子1の内部には、アルミナファイバー等のセラミックファイバー11が充填されている。次に、このように構成されたセンサプローブの動作について説明する。まず、センサプローブを窒化珪素質セラミック管4の先端より約100mmの長さを溶融アルミニウム内に浸漬し、センサ素子1の内側に外界から隔離された空間を形成する。このセンサ素子1の内部には、セラミックファイバー11が充填されているので、溶湯はセンサ素子1の内部には浸入せず、このセンサ素子1内部は気相（ガス）が浸透する。この気相は溶融金属と接触しているので、気相中の水素ガスの濃度は溶融金属中に溶解している水素の濃度と平衡になる。

【0007】実用試験として、本発明のセンサプローブと従来品の窒化珪素質セラミック管を使用したセンサプローブを使用してフラックスを添加した溶融アルミニウムに浸漬し、測定を行った。まず、99.5%の純アルミニウムを溶解し、フラックスを添加しない状態でそれぞれのセンサプローブを浸漬、測定を行った。それぞれ5回ずつの測定を行ったが、両者とも10分以内に安定値を示し、結果は良好であった。次に、溶解したアルミニウムに対して0.5wt%のフラックスを添加し、同

様に測定を行った。それぞれ5回ずつの測定を行ったが、両者とも10分以内に安定値を示し、結果は良好であった。次に、溶解したアルミニウムに対して1wt%のフラックスを添加し、同様に測定を行った。従来品は3回の測定後、測定不良となった。これに対して本発明のセンサプローブは5回の測定とも安定値を示した。次に、溶解したアルミニウムに対して2wt%のフラックスを添加し、同様に測定を行った。従来品は2回の測定後、測定不良となった。これに対して本発明のセンサプローブは5回の測定とも安定値を示した。次に、溶解したアルミニウムに対して4wt%のフラックスを添加し、同様に測定を行った。従来品は2回目の測定で測定不良となった。これに対して本発明のセンサプローブは5回の測定とも安定値を示した。

【0008】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、溶湯処理用のフラックスを添加した溶融アルミニウム中の水素ガス濃度を複数回にわたり、安定して測定することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による溶融アルミニウム用水素センサプローブの断面図である。

【符号の説明】

- 1 センサ素子
- 2 基準極
- 3 測定極
- 4 セラミック管
- 5 ガラスシール材
- 6 被膜
- 7 パイプ
- 8 金属ペースト
- 9 リード線
- 10 導電性ペースト
- 11 セラミックファイバー

(4)

特開平10-260151

【図1】

